

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.122.758

(21) N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

71.02083

(15) CERTIFICAT D'ADDITION A UN BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

(22) Date de dépôt 22 janvier 1971, à 14 h 15 mn.
Date de la décision de délivrance 7 août 1972.
Publication de la délivrance B.O.P.I. - «Listes» n. 35 du 1-9-1972.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) G 01 n 27/00//C 21 c 7/00.

80669T-M. M24. IRSF.22-01-71. FR-002083. T51. Inst de Recherches de la Siderurgie Francaise (IRSID). *FR-2122758-Q. chgaol. G01n-27/00 C21c-07/00 (01-09-72)... SOLID ELECTROLYTE ELECTROCHEMICAL CELL - WITH A MOLYBDENUM WIRE REFERENCE COUPLE. Add. to: 1 589 710. PARENT PATENT Describes a solid electrolyte electrochemical cell for determining O ₂ activity in molten metals, esp. Fe and Fe base alloys. The cell has a metal-oxide-couple reference whose equilibrium O ₂ partial pressure is within the operational temps., and the couple is, e.g., of sintered metal to give it a divided form which ensures superficial oxidation when it is brought to a high temp. NEW The reference couple is a metallic Mo wire (10) in an oxidising medium which forms MoO ₃ forming on the wire surface when the cell is brought to the molten metal temp. in use. The Mo wire also ensures electrical contact with the internal face of the solid electrolyte (8).	M24-A6. 1 89 ADVANTAGES Simplifies and reduces cost of prodn. by avoiding the need for special preparation of the metal couple. 80669T
--	---

(61) Références du brevet principal : Brevet d'invention n. 1.589.710 du 30 août 1968.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Le brevet principal a pour objet une cellule électrochimique à électrolyte solide pour déterminer l'activité de l'oxygène dans les métaux fondus, et plus particulièrement le fer et les alliages à base de fer. Cette cellule comporte comme élément

5 de référence un couple métal-oxyde dont la pression partielle d'oxygène à l'équilibre est définie dans le domaine des températures d'utilisation.

Selon le brevet principal, ce couple est constitué par un métal dont l'état de surface et la forme divisée en garantissent
10 l'oxydation superficielle lorsqu'il est porté à température élevée.

La réalisation de ces piles implique la préparation du métal, utilisé de préférence sous forme frittée, sa mise en place et sa fixation dans la pile. De plus, on doit également prévoir
15 le montage d'un fil métallique pour assurer le contact avec la paroi en électrolyte solide. Si cette préparation du métal et cette technologie de montage sont acceptables pour la réalisation d'un nombre limité de piles, il n'en est plus de même si l'on envisage une production industrielle à cadence élevée. On
20 recherche alors une simplification aussi poussée que possible afin de réduire au maximum le prix de revient.

La présente invention a pour but d'apporter des modifications à la pile décrite au brevet principal en vue de simplifier sa réalisation et en faciliter la fabrication industrielle.

25 A cet effet, l'objet de l'invention est une cellule électrochimique à électrolyte solide pour déterminer l'activité de l'oxygène dans les métaux fondus, dans laquelle la référence est un couple métal-oxyde constitué par un fil de molybdène métallique placé dans un milieu oxydant et par l'oxyde se formant à sa sur-
30 face au moment de l'utilisation lorsque la cellule est portée, à la suite de son immersion dans le métal, à la température du dit métal, le fil de molybdène assurant le contact électrique avec la face interne de la paroi d'électrolyte solide.

On comprend que dans une pile objet de l'invention on utilise un fil de molybdène à la fois pour assurer le contact élec-
35 trique et pour constituer la référence de la pile. Il en résulte une simplification considérable du montage puisqu'il suffit d'introduire dans le tube d'électrolyte solide ou dans le tube support de la pastille d'électrolyte solide un unique élément
40 constitué par un simple fil.

On se rendra d'ailleurs mieux compte de ce mode de réalisation grâce à la description qui suit, donnée en regard des planches de dessins sur lesquelles :

- la figure 1 représente un schéma simplifié de l'ensemble d'une pile ;

- les figures 2a et 2b montrent des enregistrements comparatifs obtenus avec une pile classique dont la référence est formée d'un mélange molybdène métal-oxyde de molybdène en poudre et avec une pile conforme à l'invention.

En se reportant à la figure 1, on voit que l'ensemble complet de la pile comprend de façon connue un thermocouple 1 disposé dans une gaine réfractaire en silice 2 emboîtée sur une tête 3. Les fils du thermocouple sont reliés à des contacts 4 et 5 destinés à assurer la liaison avec des éléments analogues montés sur une canne non représentée. Par ailleurs, une tige de molybdène 6 également fixée dans la tête 3 assure le contact avec le métal fondu lorsque l'on plonge la pile dans ce dernier. Entre ces deux éléments est fixé un tube de quartz 7 en bout duquel est scellée une pastille de zircone 8 au moyen d'un ciment 9. A l'intérieur du tube 7 est introduit un fil de molybdène 10 dont l'extrémité est en contact avec la paroi interne de l'électrolyte solide 8. Ce fil est relié à un contact 11 en cuivre de même que la tige de molybdène est reliée au contact 12. On remarque que le fil traverse la tête 3 par l'intermédiaire d'un conduit non fermé 13 de sorte que l'intérieur du tube 7 est en communication avec l'air. On voit qu'une mesure de potentiel entre les contacts 4 et 5 permet de connaître la température du métal et qu'une mesure entre les contacts 11 et 12 de connaître la force électromotrice de la pile et d'atteindre l'activité thermodynamique de l'oxygène dans le métal. L'ensemble de la pile représente une masse très faible qui se trouve rapidement portée à la température du métal. En particulier le fil de molybdène et l'atmosphère oxydante qui l'entoure atteignent très vite une température permettant l'oxydation superficielle du métal et par suite la formation d'un couple Mo-MoO_2 qui joue le rôle de couple de référence.

Des essais comparatifs entrepris par le demandeur ont confirmé ce comportement de la pile. A cet effet, on a constitué une pile conforme à l'invention et une pile d'un modèle classique comportant comme référence un mélange de poudre de molybdène

- ne et d'oxyde MoO_2 . L'enregistrement de la figure 2a montre l'établissement et la stabilisation du potentiel de la pile de réalisation classique, et la figure 2b l'enregistrement relatif à la pile objet de l'invention. Ces enregistrements ont été obtenus en immergeant les piles dans un acier fondu porté à 1590°C . On remarque qu'il n'y a pratiquement pas de différence entre les deux courbes, c'est-à-dire que la vitesse d'établissement du potentiel est la même et que le potentiel d'équilibre est identique à quelques millivolts près, ce qui s'avère très satisfaisant.
- On constate également que le temps nécessaire pour atteindre le potentiel d'équilibre est extrêmement réduit, inférieur à 20 secondes, autorisant des mesures très rapides, ce qui est particulièrement intéressant lorsque l'on effectue des mesures dans des fours industriels au moyen de canne à immersion.
- Par ailleurs, le demandeur a réalisé un certain nombre d'essais de reproductibilité et de comparaison dont les résultats sont réunis dans le tableau ci-dessous.

	N° cellule	Température °C	fem mesurée (mV)	fem calculée* (mV)
20				
25	70-43 1	1590	116-120	133-135
	70-43 2	1590	117,5-120,5	
	70-43 3	1590	116-122	
	70-43 5	1590	169-174	169-171
	70-43 7	1590	174-178	
30	70-43 10	1590	235-238	243-248
	70-43 11	1590	225-228	
	70-40 3	1590	164-166	165-175
	70-40 6	1590	170-172	
35	70-40 12	1590	236,5-240	234-237
	70-40 15	1590	235-239	
40	* à partir de la teneur en oxygène obtenue par analyse chimique sur des échantillons prélevés.			

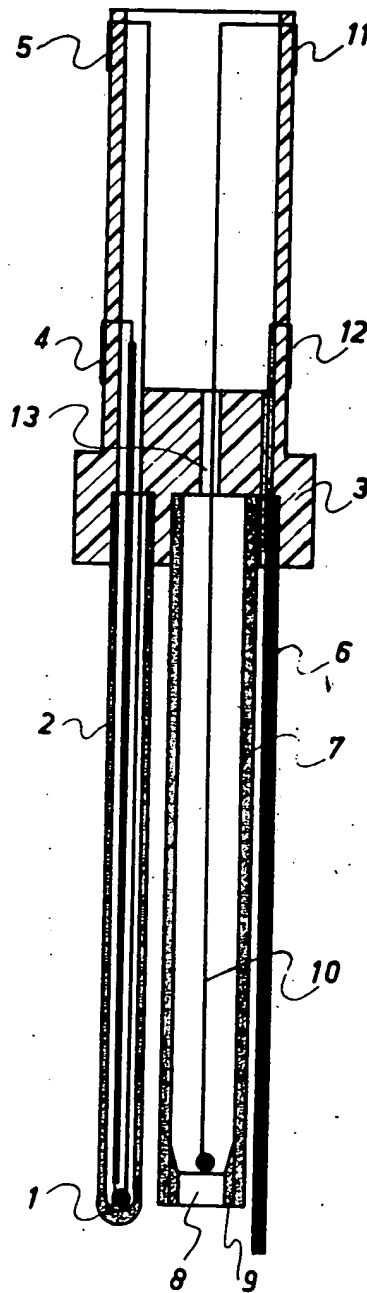
Ces résultats permettent de constater que la reproductibilité entre différentes piles est excellente et que les valeurs des forces électromotrices mesurées correspondent bien, aux erreurs d'analyse près, aux valeurs prévues par le calcul. Comme
5 dans le cas des figures 2a et 2b, les essais ont été effectués dans de l'acier liquide à 1590°C.

On conçoit donc que le modèle de pile objet de l'invention satisfait entièrement aux conditions de reproductibilité et de précision exigées par les utilisateurs et apporte une simplifi-
10 cation considérable en ce qui concerne leur réalisation industrielle.

Il est bien entendu que la présente invention n'est pas limitée aux termes de la description, mais comprend également toutes les modifications et variantes à la portée de l'homme de l'art.

REVENDICATION

Cellule électrochimique à électrolyte solide pour déterminer l'activité de l'oxygène dans les métaux fondus dans laquelle la référence est un couple métal oxyde caractérisé en ce que la référence est constituée par un fil de molybdène métallique
5 placé dans un milieu oxydant et par l'oxyde se formant à sa surface au moment de l'utilisation lorsque la cellule est portée à la suite de son immersion dans le métal à la température dudit métal et en ce que le fil de molybdène assure également le
10 contact électrique avec la face interne de la paroi d'électrolyte solide.

Fig.1

71 02083

2122758

PL.2/II

